

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-344973

(P2000-344973A)

(13)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(61)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L 29/10

C08K 5/02

5/06

5/13

5/57

識別記号

F I

C08L 29/10

C08K 5/02

5/06

5/13

5/57

テマコト(参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-157381

(22)出願日

平成11年6月4日 (1999.6.4)

(71)出願人 599077432

福裕化學有限公司

台灣 台北市基隆路二段180號11樓之2

(72)明細書 楊 祥麟

台灣台北市基隆路二段180號11樓之2

(74)代理人 100082904

弁理士 竹本 松司 (外4名)

Fターム(参考) 4J002 BB121 BB141 EB086 ED078

EJ057 EZ019 FD069 FD138

FD137 FD138

(54)【発明の名称】 ポリプロピレンの難燃剤組成物

(57)【要約】

【課題】 難燃効果の高いポリプロピレンの難燃剤組成物の提供。

【解決手段】 20から80重量%のヘキサブロモサイクロドデカン、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブロモプロピル エーテル)或いはテトラブスフェノールAとされる1から70重量%のハロゲンビスフェノール化合物、オクタブロモジフェニル オキサイド或いはデカブロモジフェニルオキサイドとされる1から60重量%のハロゲンジフェニルエーテル、1から10重量%の熱安定剤、以上で組成されたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 20から80重量%のヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane; HBCD)、

テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモブロビル エーテル) (TBBPA-DBP) 或いはテトラブロモビスフェノールAとされる1から70重量%のハロゲンビスフェノール化合物、

オクタブロモジフェニル オキサイド (Octabromodiphenyl oxide) 或いはデカブロモジフェニルオキサイド (Decabromodiphenyl oxide) とされる1から60重量%のハロゲンジフェニルエーテル、

1から10重量%の熱安定剤、

以上で組成されたことを特徴とする、ポリブロビレンの難燃剤組成物。

【請求項2】 前記熱安定剤が有機錫安定剤とされたことを特徴とする、請求項1に記載のポリブロビレンの難燃剤組成物。

【請求項3】 20から80重量%のヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane; HBCD)、

ビス(3, 5-ジブロモ-4(2, 3-ジブロモブロブキシ)フェニル)スルホン (Bis(3, 5-dibromopropoxy)phenyl sulfone) 或いはトリス(2, 3-ジブロモブロビル)イソシアヌレート (Tris(2, 3-dibromopropyl) isocyanurate) とされる1から50重量%の化合物、

オクタブロモジフェニル オキサイド (Octabromodiphenyl oxide) 或いはデカブロモジフェニルオキサイド (Decabromodiphenyl oxide) とされる1から60重量%のハロゲンジフェニルエーテル、

1から10重量%の熱安定剤、

以上で組成されたことを特徴とする、ポリブロビレンの難燃剤組成物。

【発明の詳細を説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一種のポリブロビレンの難燃剤組成物に係り、ポリブロビレン樹脂中に混入されてポリブロビレン樹脂で製造した物品に良好な難燃性或いは耐火性を付与する難燃剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリブロビレン樹脂は、軽く、衝撃に耐え、折り曲げに耐え、及び光沢があり、電気性質が良好であるという優れた点を有しており、広く各種の成形材料中に応用されている。しかし、ポリブロビレン樹脂はポリオレフィン化合物に属するため、それ自体が燃えやすい。このため、その応用方面で制限が発生する。この

ため、ポリブロビレン樹脂への難燃剤の添加が、その応用範囲を広げる上で非常に有効である。電気用品に使用されるポリブロビレン樹脂の耐火要求は非常に高く、1998年春にすでにUL-94 V-0の耐火レベルを達成することが義務づけられている。

【0003】 市場では臭化物 (bromide) がポリブロビレン樹脂の難燃剤として使用されている。一般に使用される難燃剤には、デカブロモジフェニルオキサイド (Decabromodiphenyl oxide)、テトラブロモビスフェノールA (Tetrabromobisphenol A)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモブロビル エーテル) (Tetrabromobisphenol A-bis(2, 3-dibromopropyl ether); TBBPA-DBP)、ヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane)、オクタブロモジフェニル オキサイド (Octabromodiphenyl oxide)、ビス(3, 5-ジブロモ-4(2, 3-ジブロモブロブキシ)フェニル)スルホン (Bis(3, 5-dibromopropoxy)phenyl sulfone)、及びトリス(2, 3-ジブロモブロビル)イソシアヌレート (Tris(2, 3-dibromopropyl isocyanurate) 等の製品がある。通常は、単一種類の臭化物が難燃剤として使用され、このため最大の効果は達成できていない。以下に周知の臭化物難燃剤のポリブロビレン樹脂に対する難燃効果について検討する。

1. ヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane; HBCD) は、有効な難燃剤であり、ポリブロビレン樹脂への添加量は12%であり、6%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と配合される時、ポリブロビレン樹脂にUL-94 V-0の耐火レベルを達成させられる。しかしHBCD自体は脂肪族臭化物であり、耐熱安定性は不良で、樹脂の加工成形時にすぐ分解してしまい、成形物の変色や加工設備の損壊をもたらした。このため実際の操作においては実験での難燃効果を達成できなかった。

2. デカブロモジフェニルオキサイド (Decabromodiphenyl oxide; OCTA) は、高臭素含有量とされ、高温分解に耐え、高融点の臭化物難燃性添加剤である。しかし、その熱分解温度が高すぎるためポリブロビレン樹脂が燃焼する時に分解して大量の臭素を発生することができず、このためその難燃効果は低く、ポリブロビレン樹脂 (UL-94 V-0レベル) に用いられる時に、25%もの高い割合で使用され並びに8%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と配合され、このような高い添加剤含有量は霜現象を形成し且つポリブロビレン樹脂の耐衝撃性、曲げ強さ及び光沢度に影響を与えた。

3. オクタブロモジフェニル オキサイド (Octabro-

romodiphenyl oxide)は、DECAと同様に高臭素含有量とされるが、比較的低い熱分解温度と比較的低い融点を有し、ポリプロピレン樹脂に適用される時に比較的良い難燃効果を有する。

4. TBBPA-DBPは、市場における有効な難燃添加剤であり、その添加量は10-17部で(ポリプロピレン樹脂に対して)、4-6部のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を配合し、UL-94 V-0の耐火要求を達成する。しかしそれとポリプロピレン樹脂の相容性は不良で、使用量を3部にまで減らしても、霧現象を発生し、且つその価格は高く、それを含有するポリプロピレン樹脂製品の製造コストが高くなつた。

5. テトラブロモビスフェノールA (Tetrabromobisphenol A : TBBPA)は廉価な臭化物であり、TBBPA-DBPと似た熱分解曲線を有する。しかし、比較的低い臭素含有量及び比較的高い融点を有する。单一でポリプロピレン樹脂に使用される時、UL-94 V-2の要求を容易に達成できるが、相容性の関係によりUL-94 V-0の要求を達成することはできなかつた。

6. ビス(3, 5-ジブロモ-4(2, 3-ジブロモブロキシ)フェニル)スルホン (Bis(3, 5-dibromopropoxy)phenyl sulfone)は、ポリプロピレン樹脂に対する有効な難燃添加剤であり、ポリプロピレン樹脂に添加される時、霧現象を発生せず、添加量10%で、5%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を配合して使用されることでUL-94 V-0 1/8の要求を達成する。しかし、その融点は非常に低いため加工上の問題をもたらし、且つ価格が非常に高く、ポリプロピレン樹脂製品の製造コストを上げ、経済的でなかつた。

7. トリス(2, 3-ジブロモブロキシ)イソシアヌレート (Tris(2, 3-dibromopropyl) isocyanurate : TAUC-6B)は、皮膚に接触すると危害を与える。中国では生産、使用されており、そのポリプロピレン樹脂に対する耐火効果は良好であり、使用量は10%とされ、5%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が配合されてUL-94 V-0 1/8の耐火要求を達成する。ただし、熱安定性の制御が難しく、製品に変色が発生し、防火効果が不安定で、加工設備に損害を与える等の欠点があつた。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はポリプロピレン樹脂の燃焼特性及び各種臭化物のポリプロピレン樹脂に対する燃焼阻止の構造についての詳細な研究、分析に基づきなされたもので、各種の臭化物のポリプロピレン樹脂燃焼の各段階における燃焼特性及び反応構造により適宜異なる臭化物の配合比を設定し、さらに正確な実験により有効で経済効果のある一種の難燃剤組成物を提供することを課題としている。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、20から80重量%のヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane : HBCD)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモブロキシ)エーテル (Tetrabromobisphenol A-bis(2, 3-dibromophenol ether) ; TBBPA-DBP) 或いはテトラビスフェノールAとされる1から70重量%のハロゲンビスフェノール化合物、オクタブロモジフェニルオキサイド (Octabromodiphenyl oxide) 或いはデカブロモジフェニルオキサイド (Decabromodiphenyl oxide) とされる1から60重量%のハロゲンジフェニルエーテル、1から10重量%の熱安定剤、以上で組成されたことを特徴とする、ポリプロピレンの難燃剤組成物としている。請求項2の発明は、前記熱安定剤が本機械安定剤とされたことを特徴とする、請求項1に記載のポリプロピレンの難燃剤組成物としている。請求項3の発明は、20から80重量%のヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane : HBCD)、ビス(3, 5-ジブロモ-4(2, 3-ジブロモブロキシ)フェニル)スルホン (Bis(3, 5-dibromopropoxy)phenyl sulfone) 或いはトリス(2, 3-ジブロモブロキシ)イソシアヌレート (Tris(2, 3-dibromopropyl) isocyanurate) とされる1から50重量%の化合物、オクタブロモジフェニルオキサイド (Octabromodiphenyl oxide) 或いはデカブロモジフェニルオキサイド (Decabromodiphenyl oxide) とされる1から60重量%のハロゲンジフェニルエーテル、1から10重量%の熱安定剤、以上で組成されたことを特徴とする、ポリプロピレンの難燃剤組成物としている。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のポリプロピレンの難燃剤組成物は、以下を包括する。即ち、

1. 脂肪族臭化物、ヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane : HBCD)、これは高臭素含有量及び低分解温度及び高難燃効果を有し、低い耐熱分解温度により、単独使用時にポリプロピレン樹脂に相当高い難燃要求を達成させることができるが、ただし樹脂の光沢性を破壊し、製品を黒化或いは黒化し、且つ作業機械に腐食を発生させ、大きな損失をもたらす。有効な熱安定剤を添加することでこの現象を改善でき、ゆえに、本発明中では低温火災の抑制剤として使用し、燃焼物の温度を下げ、火炎の拡張燃焼を阻止する。その使用比率は20から80重量%で、多ましくは20から50重量%とされ、低温時に大量の有効臭素を提供しうるため燃焼温度を下げ、炎を消す目的を

達成する。

2. テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモブロヒル エーテル) (Tetrabromobisphenol A-bis(2, 3-dibromopropyl ether); TBBPA-DBP) は、高臭素含有量、中度の分解温度曲線及び高い難燃効率という特徴を有し、ポリプロピレンに対する有効な難燃剤とされる。その分解曲線は比較的ポリプロピレン樹脂の燃焼特性と併合する。ただし、その分子構造はポリプロピレン樹脂との相容性は不良で、容易に霜現象を発生し、少なからぬ問題をもたらし、且つテトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモブロヒル エーテル)の生産過程で、反応自体が生成条件の制御に不利であり、製品の純化が難しく、純度が不足し、適合する結合剤及び熱安定剤を使用することでその熱安定性を強化でき、その難燃効果を強化でき、且つ製造工程制御が難しいため、単位価格が高くないとしても、純度不足があり、ポリプロピレン樹脂への添加には不適合である。しかし、良好な製品はポリプロピレン樹脂燃焼時に良好な難燃効果を提供し、ゆえに、本発明の配合中に採用され、適当な難燃効果を提供し、難燃効率を高める。その使用比率は1から70%、望ましくは25から70%とされ、ポリプロピレン樹脂が燃焼する温度で適宜の分解臭化物を提供し、火炎の持続燃焼を抑制し、難燃効果を達成する。本製品はその他の代替可能な製品と一部戻りは全部代替可能であり、例えばテトラブロモビスフェノールA (Tetrabromobisphenol A; TBBPA) に代替可能で、このテトラブロモビスフェノールAは、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモブロヒル エーテル)に近い温度分解曲線を有し、低い臭素含有量を有し、いくらか低い難燃効果を有し、テトラブロモビスフェノールA-ビスに相当する難燃効果を提供し、且つ比較的霜現象を発生しにくい。

3. デカブロモジフェニルオキサイド (Decabromodiphenyl oxide) は、高臭素含有量、

ポリプロピレン樹脂	防火剤(%)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	分散助剤(%)	#0L94 V2/V0
87.5	7.988	9.514	1	1mm V-0 0.5mm V-2
86.714	8.988	3.766	1.143	1mm V-0 0.5mm V-2
83.333	10.982	4.981	1.304	1mm V-0 0.5mm V-2

【0008】また、二軸エクストローダーを使用し20°Cで一般の使用者の操作プロセス時の実際の操作実験を行った。その組成と結果は以下の表2のとおりである。使用するポリプロピレン樹脂は永嘉会社製の溶融指数が1.0の樹脂とし、日本MARCROSS社製のNR II 46ミリ二軸エクストローダー機木式押し出し機C/D 40を使用し、糸状白色ポリプロピレン樹火材サンプルを製造した。毎回の実験材料はポリプロピレン樹

高熱分解温度、高融点の臭化物難燃添加剤であり、ポリプロピレン樹脂が特徴的に燃焼し且つ温度が高い時に分解し、臭化分解物を放出し、樹脂の燃焼の温度を低くし、難燃効果を達成し、且つ大量のデカブロモジフェニルオキサイドを使用するとポリプロピレン樹脂が燃焼時に垂滴を形成せず、ブリグ作用を発揮し（容量は25重量%より高い）。その本発明中の使用比率は1から60%とされ、望ましくは10から40%とされる。これはオクタブロモジフェニル オキサイド (Octabromodiphenyl oxide) に代替可能であり、このオクタブロモジフェニル オキサイドはデカブロモジフェニルオキサイドのように比較的高い熱安定性を有するが、ただし比較的低い熱分解温度を有し、比較的適当な融点を有しており、ポリプロピレン樹脂への添加過程で完全に溶融し、比較的良好な分散効果を達成し、比較的良好な難燃効果を発揮する。

4. 热安定剤、この热安定剤の応用は、難燃剤が初期の分解で発生する臭素を吸収して、それがその他の熱分解の臭化物の触媒となるのを防止し、臭化物の分解時間を延長し、一般にポリ塩化ビニルの热安定剤として使用される。しかし過多の熱安定剤はそれが有機金属塩類とされるため難燃効果の低下をもたらし、このため効果が比較的良好な熱安定剤を選択し使用量を減らして良好な熱安定効果を得られるようにし、難燃効果の低下を防止する。臭素含有量が3.2%以上の熱安定剤を使用するのがよく、その使用量は1から10%、望ましくは2-70%とする。

【0007】本発明は実験によりポリプロピレン樹脂への添加に適した有効な難燃剤組成物であることが分かった。実験は二軸エクストローダーを使用し、160°Cで以下の配分で混合、混練し、並びに圧片機で圧延し、厚さ0.5ミリと1.0ミリのサンプル片を製造し、難燃効果試験を行った。その結果は以下の表1とおりであった。

【表1】

脂を10キログラム含む。既に押し出した物の前、中、後段製品からそれぞれ5個のサンプルをとって試験した。サンプル規格は0.2cm×1.0cm×15cmとし、燃焼試験と表面光沢試験を行った。

押出し条件: 押し出し温度 200℃  
 スクリュー速度 50 rpm  
 入口温度 75℃  
 出口温度 190℃

【表2】

試験結果

サンプル番号	剤ブロム 重量比	TBBPA-DBP	本発明	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	臭素 含有量	UL-94 V-0	現象
1	82	12		6	8.04	V-0	2週間後表面白化
2	85		10	5	7.08	V-2	2カ月後表面光沢
2	89.5		11	5.5	7.70	V-2	
2	82		12	6	8.50	V-0	
2	80.5		18	6.5	8.20	V-0	
2	88.5	11		6.5	7.97	V-2	2週間後表面白化

注: 1. 本試験の火炎はライターを使用し、火炎の高さ8cm、燃焼点は火炎底部より1cm  
 テスト時間は25秒

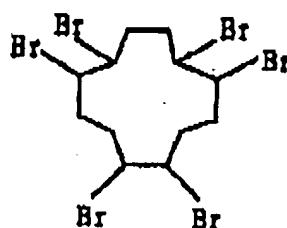
2. 着現象は室温、室温空気中で観察する

【0009】実験により本発明は80%より低い比率とされて適量のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と混合混練後、均一に分散した状況でUL-94 V-0の耐火要求を達成でき、その難燃効果はその他の難燃剤と比較しても極めて良好であることがわかる。また、着現象を発生しにくいことも使用者にとって大きなメリットであり、分散助剤を添加して難燃母粒となして分散効果を補助することができ、使用においてより便利で経済的である。

【0010】以下に各種の組成物の名称及び構造について説明する。

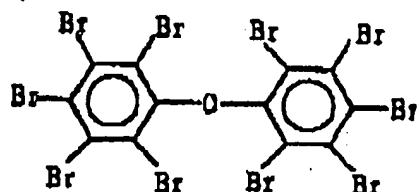
1. ヘキサブロモサイクロドデカン (Hexabromocyclododecane: HBCD) の構造は以下の化学構造式1のとおり。

【化1】



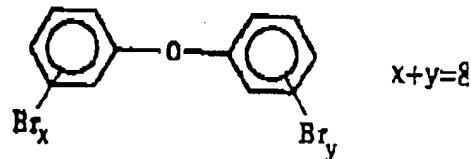
2. デカブロモジフェニル (Decabromobisphenyl) の構造は以下の化学構造式2のとおり。

【化2】



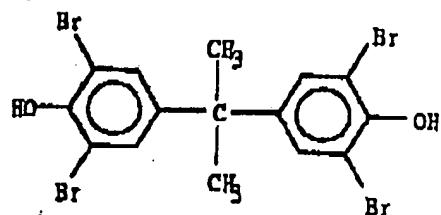
3. オクタブロモジフェニル (Octabromobisphenyl) の構造は以下の化学構造式3のとおり。

【化3】



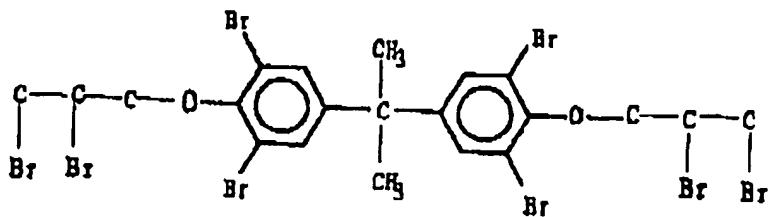
4. テトラブロモビスフェノールA (Tetrabromobisphenol A) の構造は以下の化学構造式4のとおり。

【化4】



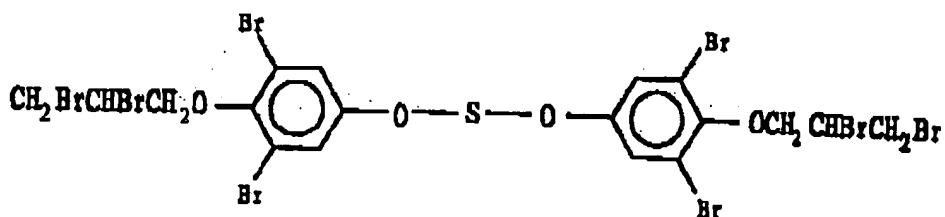
5. テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)の構造は以下の化学構造式5のとおり。

【化5】



6. ビス(3,5-ジブロモ-4(2,3-ジブロモブロピキシ)フェニル)スルホン (Bis(3,5-dibromopropoxy)phenyl) sulfone

e) の構造は以下の化学構造式6のとおり。  
【化6】



【0011】本発明はUL-94 V-0難燃ポリプロピレン樹脂に対する研究開発された難燃剤であり、ポリプロピレン樹脂に対する難燃効果は非常に顕著であり、試験結果によると、耐衝撃ポリスチレン樹脂に対してもまた極めて良好な難燃効果を達成し、試験により添加量5phrに1/3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を配合した状況の下で、耐衝撃ポリスチレン樹脂にUL-94 V-2の難燃要求を達成させることができた。

【0012】

【発明の効果】本発明の組成物に対する実験と、その他

の各種の有効な難燃剤とを比較したところ、本発明が有効で且つ経済効率のある難燃剤組成物であることが分かり、実験室の試験方法或いは実際の機械操作方法のいずれによても、有益な難燃剤組成物であることが明確された。本発明の組成物と帝人化学のFG 3100或いは鉛格化のFire Cut 680G或いは米国のGreat Lake Pe 68を比較すると、難燃効果はいずれも良好であったが、本発明は経済性及び熱を発生しにくい点でより優れており、より使用者の要求に符合しうる。